

Химия

УДК 615.382:[661.6+661.88]:620.193

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ

С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, А.Н. Кудряшов*, С.Н. Мейснер,
П.В. Абрамова**, А.И. Галанов**, А.В. Коршунов**

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

*ООО «Ангиолайн», г. Новосибирск

**Томский политехнический университет

E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

С использованием электрохимических методов исследована коррозионная устойчивость никелида титана, поверхность которого модифицирована кремнием в условиях ионной имплантации, в плазме крови *in vitro*. Показано, что ионно-лучевая обработка TiNi приводит к формированию морфологически и структурно однородных тонких поверхностных слоев. В результате дифференциации по элементному составу в приповерхностном слое формируется кремнийсодержащий слой (до 30 ат. % Si) на глубине 30...35 нм, внешний O-Ti (соотношение близко к TiO₂) и приповерхностный Ni-Si-Ti-O подслои. Установлено, что в отличие от механически обработанных образцов TiNi потенциалы перепассивации TiNi-Si в физиологическом растворе и в плазме крови близки и в среднем составляют 0,9 В (нас. х.с.э.) за счет уменьшения содержания никеля в поверхностном слое и повышения его структурной однородности. Показано, что повышение коррозионной устойчивости модифицированного кремнием TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

Ключевые слова:

Никелид титана, ионная имплантация, модифицирование кремнием, плазма крови, коррозия.

Key words:

Nitinol, ion implantation, surface modified with silicon, blood plasma, corrosion.

Введение

Двойные сплавы на основе никелида титана (TiNi) используются в медицине (стоматология, травматология, кардиология) в качестве материала для имплантатов вследствие наличия ценных физико-механических свойств (термическая память формы, сверхэластичность) [1]. Несмотря на присутствие в составе сплава относительно большой доли токсичного для организма никеля (соотношение Ti:Ni≈1:1), возможность эндоскопического введения изделий из TiNi с последующим контролируемым изменением их формы и достижением заданной геометрии позволяет конкурировать этому материалу с благородными металлами, полимерными и композиционными материалами.

Для снижения токсического влияния никеля разработано большое число способов обработки поверхности TiNi: 1) создание неорганических или органических покрытий, выступающих в роли барьерного слоя [2, 3]; 2) селективное удаление ни-

келя с применением химических и электрохимических методов [4, 5]; 3) комбинированные методы обработки с использованием электронно- и ионно-лучевого воздействия и формирование покрытий (в том числе биоактивных), улучшающих биосовместимость и биостабильность имплантатов [4–6]. Механические методы обработки поверхности не позволяют сформировать устойчивые поверхностные слои: потенциал перепассивации $E_{\text{пп}}$ механически обработанного сплава принимает относительно низкие значения ($E_{\text{пп}} \approx -0,1...0,5$ В, нас. х.с.э.), свидетельствующие о низкой коррозионной стойкости материала [6]. Использование химических и электрохимических методов обработки позволяет получить защитные поверхностные слои и повысить $E_{\text{пп}}$ до 0,8...1,3 В. Вместе с тем, такие пассивирующие слои зачастую имеют пониженную устойчивость в условиях циклических термических и механических воздействий и не предотвращают коррозионное разрушение материала [6].

Существенное повышение устойчивости изделий из TiNi по отношению к выделению никеля в окружающие ткани, а также улучшение биосовместимости достигается в результате электронно- и ионно-лучевой обработки поверхности сплава. Имплантация ионами неметаллов В, С, N, О приводит к формированию тонких (30...70 нм) поверхностных слоев с повышенной микротвердостью и высокой коррозионной стойкостью ($E_{\text{пл}} \approx 1,0...1,2$ В) [7–10]. Ионно-лучевая обработка с использованием Si, Ti, Zr, Hf, Mo (флюенс до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) в сочетании с химическими и электрохимическими методами позволяет не только повысить коррозионную стойкость, но и существенно улучшить биосовместимость сплава [7–10]. Вместе с тем, коррозионная устойчивость TiNi с модифицированными поверхностными слоями исследована недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение коррозионных характеристик никелида титана, модифицированного кремнием, в плазме крови.

Материалы и методы исследования

Подготовку поверхности исследуемых образцов технически чистого TiNi (пластинки 1,35×10×50 мм) к проведению коррозионных испытаний осуществляли по следующим схемам: 1) механическая шлифовка (TiNi-МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна абразива; 2) химическое травление в смеси кислот HNO₃ (65 мас. %): HF (50 мас. %)=3:1 объемных частей (об. ч.), механическая шлифовка (Saphir 550), затем электролитическая полировка (TiNi-ЭП) в смеси CH₃COOH (97 %): HClO₄ (70 %)=3:1 об. ч. при $U=30$ В; 3) обработка по схеме (2) с последующей имплантацией ионами кремния (TiNi-Si) в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па при ускоряющем напряжении 80 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц, флюенс составлял $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), профилометрии (New-View 5000), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором), Оже-спектроскопии (Шхуна-2).

Параметры коррозии (стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$, потенциалы перепассивации $E_{\text{пл}}$ и репассивации $E_{\text{ре}}$, плотность коррозионного тока i) в плазме крови *in vitro* определяли с использованием методик [11]. Измерения проводили в трехэлектродной термостатируемой ячейке с разделенным электродным пространством; рабочими электродами являлись исследуемые образцы TiNi, площадь погруженной в раствор поверхности составляла 1...2 см². В качестве вспомогательного использовали графитовый электрод с площадью поверхности 20 см²; электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (нас. х.с.э.), относительно которого в работе приведены потенциалы. Поверхность образцов перед коррозионными испытаниями обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом

и промывали дистиллированной водой. В работе использовали замороженную плазму человеческой крови группы АВ (IV) Rh (–), хранившуюся в стандартной упаковке при $-(15...20)$ °С. Перед проведением измерений плазму размораживали в водяной бане при 37 ± 1 °С, температуру в течение измерений поддерживали равной 37 ± 1 °С при помощи термостата VT-8–1. В контрольном эксперименте использовали аптечный физраствор 0,9 % NaCl. Определение значений $E_{\text{ст}}$ образцов TiNi в растворах проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с компенсационным двухкоординатным потенциометром Н307/1 при отсутствии тока в исследуемой системе. Время регистрации $E_{\text{ст}}$ каждого образца составляло 2 ч [11]. Величины $E_{\text{пл}}$, $E_{\text{ре}}$ и i определяли графически в полугарифмических координатах $E=f(\lg i)$ по данным, полученным в условиях потенциостатической и потенциодинамической (скорость развертки $w=5...10$ мВ/с) поляризации. Средние значения $E_{\text{ст}}$, $E_{\text{пл}}$ и $E_{\text{ре}}$ вычисляли по результатам испытаний трех идентично подготовленных образцов TiNi каждой партии.

Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью морфологии поверхности образцов TiNi, обработанных с использованием электролитической полировки, является квазипериодический характер распределения неровностей противоположных знаков со средним значением периодов в диапазоне значений 1...3 мкм (рис. 1). Этот диапазон размеров шероховатости обусловлен размерами частиц фазы Ti₂Ni, расстоянием между ними, шириной границ зерен матричной фазы (размер зерна 30...100 мкм) и неровностями, связанными с неоднородностью распределения дефектов на поверхности. Следовательно, структурно-фазовое состояние поверхностных слоев исходного материала определяет особенности топографии поверхности после электролитической полировки.

Модифицирование TiNi-ЭП в условиях последующей ионно-лучевой обработки в пучках ионов кремния приводит к существенному изменению топографии поверхности и морфологии единиц структуры поверхностного слоя. После ионной имплантации происходит снижение степени шероховатости поверхности образцов TiNi-Si за счет уменьшения размеров структурных элементов в субструктуре основной фазы сплава до 100...300 нм (рис. 1). При этом достигается уменьшение доли включений интерметаллидных фаз и снижение флуктуаций состава поверхностного слоя материала. В приповерхностном слое образцов TiNi-Si глубиной 10...80 нм в результате воздействия пучками ионов кремния формируется кремнийсодержащий слой, максимальная концентрация Si в котором, в соответствии с данными Оже-спектроскопии, достигает 30 ат. % на глубине $\sim 30...35$ нм. Кроме того, ионно-лучевая обработка способствует перераспределению

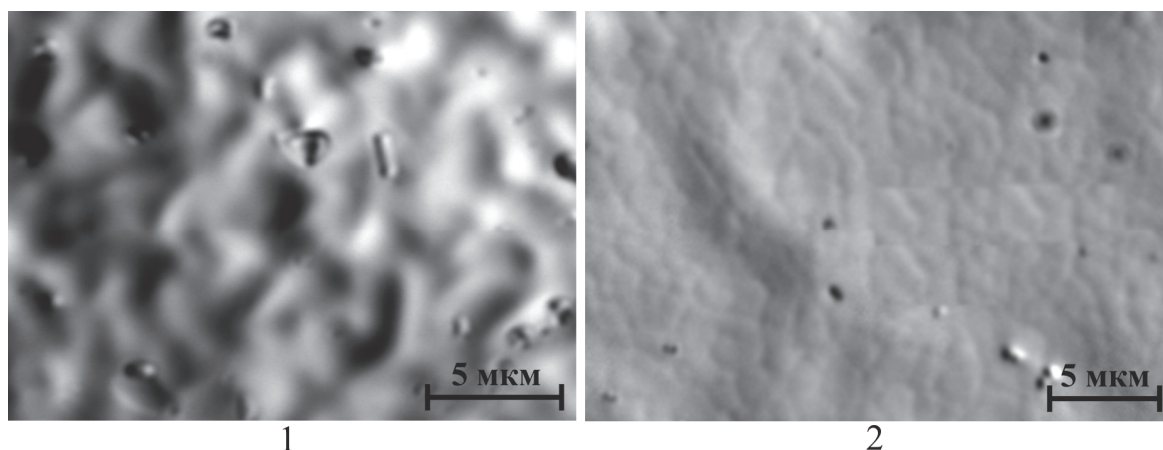


Рис. 1. Морфология поверхности образцов TiNi после электролитической полировки (1) и ионно-лучевой обработки в пучках ионов кремния (2) (по данным оптической микроскопии)

концентраций элементов в поверхностном слое, приводящему к уменьшению содержания никеля в поверхностном слое глубиной до 20 нм. Таким образом, в результате ионной имплантации происходит формирование выраженной двухслойной структуры, поверхностный и приповерхностный слои которой существенно различаются соотношением концентраций O, Ni и Si.

Различия структуры и состава тонких поверхностных слоев TiNi в зависимости от способа их обработки оказывают существенное влияние на состояние материала в среде растворов и на протекание коррозионного процесса. Величины стационарных потенциалов $E_{ст}$ исследуемых образцов принимают значения в физрастворе и в плазме крови в интервале $-(0,35...0,55)$ В. Понижение содержания никеля в поверхностных слоях TiNi в результате электролитической полировки и последующей ионно-лучевой обработки приводит к смещению $E_{ст}$ в направлении более положительных значений. Особенностью образцов TiNi-ЭП по сравнению с исходными TiNi-МШ является смещение $E_{ст}$ в сторону отрицательных потенциалов. Такое изменение $E_{ст}$ может быть объяснено на основе данных о морфологических изменениях поверхностного слоя в результате электролитической полировки (рис. 1). Формирование микро-неоднородностей структуры и состава на поверхности TiNi-ЭП, по всей видимости, приводит к локальному активированию коррозионного процесса и медленному разрушению материала под пассивирующим слоем. Потенциалы $E_{ст}$ модифицированных образцов TiNi-Si смещены в область более положительных значений относительно других образцов вследствие формирования сплошного пассивирующего слоя с высокой однородностью структуры и состава (рис. 1). Кроме того, модифицирование состава поверхностных слоев TiNi путем введения неметалла с высоким сродством к кислороду приводит к существенному уменьшению содержания никеля и возрастанию толщины и сплошности окисленного слоя. При этом состав поверхностной пленки приближается к TiO_2 , что

обуславливает увеличение устойчивости материала к воздействию коррозионной среды.

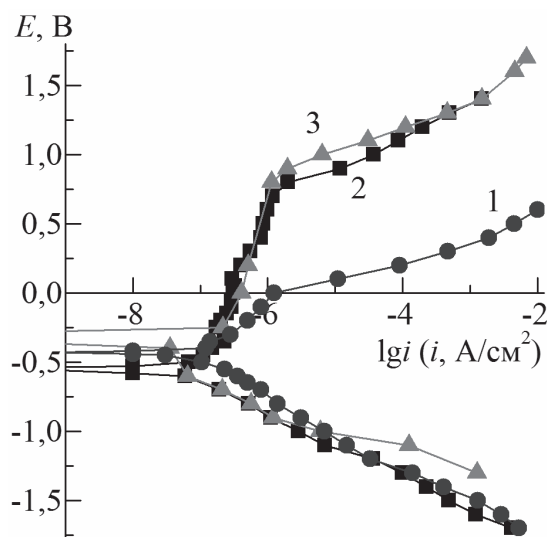


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые образцов TiNi в физрастворе (1, 2) и в плазме крови (3) ($t=37^\circ\text{C}$, атмосфера N_2): 1) TiNi-МШ; 2, 3) TiNi-Si

Предварительные коррозионные испытания в физрастворе в стационарных потенциостатических условиях показали, что образцы TiNi-МШ, поверхность которых обработана при помощи механической шлифовки, характеризуются наиболее узким среди изученных образцов интервалом потенциалов сохранения пассивного состояния и протеканием анодного растворения при низких потенциалах (рис. 2, таблица). Обработка поверхности при помощи электрополировки и в условиях ионной имплантации приводит к смещению $E_{ст}$ в область положительных потенциалов, что свидетельствует о возрастании устойчивости пассивирующего слоя к разрушению в условиях анодной поляризации (рис. 2). Причиной возрастания коррозионной стойкости сплава являются снижение уровня флуктуаций топографии поверхности модифицированных образцов и формирование вы-

раженной дифференциации распределения элементов внешнего и приповерхностного слоев (Ti–O и Ni–Ti–Si–O).

Таблица. Величины потенциала перепассивации образцов TiNi в физрастворе и в плазме крови по данным потенциостатических измерений ($t=37^\circ\text{C}$, атмосфера N_2)

Образец	Потенциал перепассивации $E_{\text{пп}}$, В	
	физраствор	плазма крови
TiNi-МШ	0,0	-0,1
TiNi-ЭП	0,7	0,7
TiNi-Si	0,9	0,9

Из электрохимических данных следует, что коррозионная устойчивость образцов TiNi-МШ в плазме крови понижается по сравнению с устойчивостью в физрастворе, что выражается в смещении $E_{\text{пп}}$ в область отрицательных потенциалов (таблица). Этот эффект, очевидно, связан с комплексобразующим действием компонентов плазмы крови на никель, входящий в состав исходных образцов TiNi. Комплексобразование приводит к увеличению скорости селективного удаления никеля из поверхностных слоев немодифицированного сплава в среду раствора и к понижению его коррозионной устойчивости в плазме крови по сравнению с искусственными биологическими средами. В отличие от TiNi-МШ, значения $E_{\text{пп}}$ для TiNi-ЭП и TiNi-Si практически не зависят от типа раствора (рис. 2, таблица), что, с одной стороны, свидетельствует о высокой коррозионной устойчивости модифицированных образцов по отношению к плазме крови, с другой — об их низком токсическом воздействии на организм вследствие существенного уменьшения содержания никеля в поверхностных слоях и его выделения в растворы. Повышение степени окисленности поверхностных слоев TiNi-Si за счет формирования пленки оксида титана обуславливает устойчивость модифицированных образцов в среде плазмы крови, компоненты которой не образуют устойчивых комплексов с титаном и кремнием и не интенсифицируют анодный процесс.

Исследования влияния модифицирования по-

верхностных слоев TiNi на характер коррозионного разрушения в условиях потенциостатической выдержки при $E_{\text{пп}}$ показали, что введение кремния в состав поверхностного слоя приводит к изменению морфологии поверхности после коррозионных испытаний (рис. 3). Механически шлифованные образцы TiNi подвергаются интенсивному разрушению с образованием питтинга. Обработка поверхности сплава с использованием электрополировки и ионной имплантации приводит к изменению вида разрушения: для TiNi-ЭП характерно образование пятен и микротрещин в поверхностных слоях материала, в поверхностных слоях TiNi-Si зафиксированы незначительные изменения топографии локального характера, не проявляющие тенденции к дальнейшему разрушению материала (рис. 3). Совокупность полученных электрохимических и электронно-микроскопических данных позволяет говорить о высокой устойчивости пассивирующего слоя TiNi-Si к выделению ионов Ni^{2+} в растворы и о снижении токсического воздействия модифицированных образцов TiNi-Si на организм по сравнению с TiNi-ЭП.

Исследование электрохимического поведения образцов TiNi в потенциодинамических условиях (ЦВА) позволило уточнить особенности влияния режима обработки и модифицирования поверхности на состояние сплава в искусственных биологических средах и в плазме крови. Из результатов, полученных при использовании физраствора, следует, что в интервале потенциалов $E=-0,2...0,0$ В для TiNi-МШ характерно протекание интенсивного анодного растворения, что фиксируется на вольтамперных зависимостях в виде возрастания плотности анодного тока i_a до $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$ А/см² (рис. 4). При этом большая доля Ni в составе поверхностного слоя выделяется в раствор. Дальнейшее увеличение E приводит к скачкообразному возрастанию i_a вследствие возрастания скорости коррозионного процесса. Многократная циклическая поляризация в интервале $E=-0,7...0,5$ В без обновления поверхности образца практически не приводит к увеличению интервала E пассивного состояния. Соотнесение величин фиксируемых параметров корро-

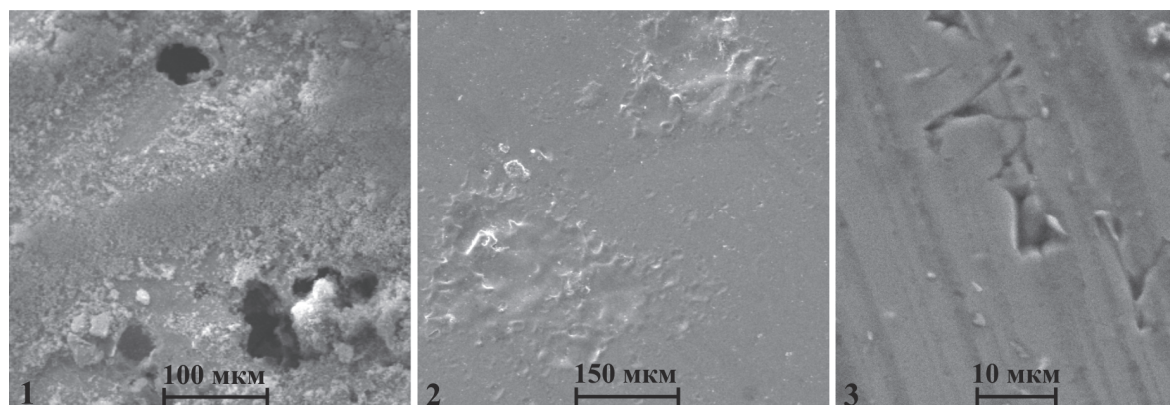


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов TiNi после коррозионных испытаний в условиях потенциостатической выдержки при $E_{\text{пп}}$ в плазме крови ($\tau=0,5$ ч; $t=37^\circ\text{C}$; атмосфера N_2): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si

зии с электрохимическим поведением отдельных компонентов сплава подтверждается результатами определения элементного состава поверхностного слоя образцов до и после коррозионных испытаний. В среде плазмы крови анодный процесс интенсифицируется, что выражается в смещении E начала анодного растворения в область отрицательных потенциалов и возрастании величин i_a (рис. 4).

В отличие от механически шлифованных образцов TiNi образцы сплава, модифицированные кремнием, проявляют высокую устойчивость по отношению к анодному окислению как в физрастворе, так и в плазме крови (рис. 4). На ЦВА образцов сплава TiNi-Si фиксируется увеличение интервала E сохранения пассивного состояния ($-0,8...0,9$ В), что согласуется с данными о снижении содержания Ni и возрастанием степени окисленности поверхностного слоя TiNi при последовательном применении методов химической, электрохимической и ионно-лучевой обработки. В отличие от TiNi-МШ на ЦВА модифицированных образцов не проявляется гистерезис в анодной области потенциалов (рис. 4) вследствие пассивирующего влияния поверхностного слоя, который не подвергается пробою при высоких анодных потенциалах. При этом анодный процесс при высоких положительных потенциалах связан с окислением воды с выделением кислорода, вследствие чего многократное наложение потенциала в условиях циклической вольтамперометрии не приводит к изменению сплошности и защитных функций поверхностного модифицированного слоя.

Протекание катодного процесса с низкой интенсивностью в области $\sim 0,8$ В, связанного с восстановлением производных Ni^{+3} , свидетельствует о пониженной устойчивости образцов TiNi-ЭП к формированию пятен и микротрещин в поверх-

ностном слое вследствие локальной неоднородности его структуры (рис. 1 и 4). Причиной данного эффекта является нарушение сплошности пассивирующего слоя, приводящее к непосредственному контакту приповерхностной области сплава с большей концентрацией никеля с раствором. Приповерхностный слой с более высоким содержанием Ni подвергается пассивированию в меньшей степени, в связи с чем происходит увеличение скорости выделения никеля в раствор в процессе коррозионного разрушения образца. Для ЦВА-образцов TiNi-Si такой эффект не проявляется (рис. 4) вследствие морфологической, структурной и химической однородности поверхностных слоев (рис. 1), что достигается в результате применения ионно-лучевой обработки.

Сопоставление параметров электродных процессов образцов TiNi с данными для металлов Ti и Ni в искусственных биологических средах [12] и в плазме крови показало, что величины $E_{\text{м}}$ обратно пропорциональны содержанию Ni в поверхностных слоях сплава. Коррозионные характеристики электродов из TiNi-МШ и никеля принимают близкие значения [12], пассивирование поверхности никеля в условиях ЦВА приводит к незначительному снижению величины тока выделения водорода в области $E < -0,6$ В за счет формирования оксидного слоя. При этом потенциал перепассивации в хлоридсодержащих средах практически не изменяется вследствие активирующего влияния ионов Cl^- на процесс анодного окисления металла. В отличие от никеля титан в условиях ЦВА подвергается пассивированию при относительно низких потенциалах и проявляет большую коррозионную стойкость как в физрастворе, так и в плазме крови. Электрохимические характеристики TiNi-Si в этих средах приближаются к таковым для титана, что наряду с преимуществами сплава (по сравнению с

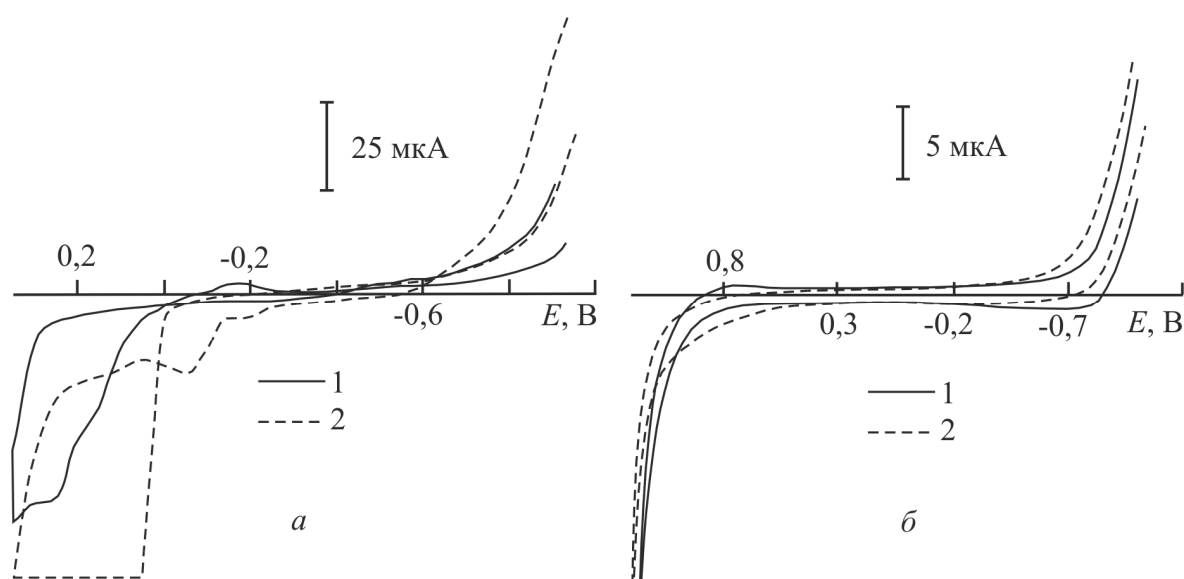


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образцов никелида титана TiNi-МШ (а) и TiNi-Si (б) в растворах: 1) физраствор; 2) плазма крови ($t=37^\circ\text{C}$; атмосфера N_2)

титаном) с точки зрения его ценных физико-механических характеристик (термическая память формы, сверхэластичность) свидетельствует о существенном повышении коррозионной устойчивости за счет модифицирования структуры и состава поверхности в результате ионно-лучевой обработки.

Выводы

1. Модифицирование поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях ионной имплантации приводит к формированию морфологически, структурно и химически однородных тонких поверхностных слоев. В результате дифференциации по элементному составу в приповерхностном слое формируется кремнийсодержащий слой (до 30 ат. % Si) на глубине 30...35 нм, внешний O—Ti (соотношение близко к TiO₂) и приповерхностный Ni—Si—Ti—O подслои.
2. Коррозионная устойчивость механически шлифованного TiNi в плазме крови понижается (по сравнению с искусственными биологическими

средами) за счет комплексообразующего действия компонентов плазмы, возрастания скорости селективного выделения никеля и коррозионного разрушения в виде питтинга. Потенциалы перепассивации $E_{\text{пп}}$ TiNi—Si в физиологическом растворе и в плазме крови близки и в среднем составляют 0,9 В (нас. х.с.э.) за счет уменьшения содержания никеля в поверхностном слое и повышения его структурной однородности.

3. Повышение коррозионной устойчивости модифицированного кремнием TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

Работа выполнена по проекту СО РАН № III.20.3.1, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.522.11.2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотков А.И., Псахье С.Г., Князева А.Г. и др. Нанотехнологии поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. чл.-корр. РАН Н.З. Ляхов, д-р физ.-мат. наук С.Г. Псахье. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. — 276 с.
2. Sun Z.L., Wataha J.C., Hanks C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 1997. — V. 34. — № 1. — P. 29–37.
3. Zheng C.Y., Nie F.L., Zheng Y.F., et al. Enhanced corrosion resistance and cellular behavior of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with a novel SrO—SiO₂—TiO₂ sol—gel coating // Appl. Surf. Sci. — 2011. — V. 257. — № 13. — P. 5913–5918.
4. Trépanier C., Leung T., Tabrizian M., et al. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 1999. — V. 48. — № 2. — P. 165–171.
5. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 2006. — V. 77B. — № 2. — P. 249–256.
6. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderregg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 2004. — V. 69B. — № 2. — P. 223–231.
7. Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood // J. Biomed. Mater. Res. A. — 2006. — V. 76A. — № 2. — P. 356–365.
8. Мейснер Л.Л., Никонова И.В., Раздорский В.В., Котенко М.В. Коррозионная стойкость и биосовместимость никелида титана с обогащенными титаном наноразмерными поверхностными слоями, сформированными ионно- и электронно-лучевыми методами // Перспективные материалы. — 2009. — № 2. — С. 32–44.
9. Barcos R., Conde A., de Damborenea J., Puertolas J. Effect of nitrogen ion implantation on in vitro corrosion behaviour of NiTi // Revista De Metalurgia. — 2008. — V. 44. — № 4. — P. 326–334.
10. Lotkov A.I., Meisner L.L., Matveeva V.A., et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. Special issue on «Modification, synthesis, and analysis of advanced materials using ion beam techniques» // Adv. Mater. Sci. Eng., Hindawi Publ. Corp. — 2012. — V. 2012. — 16 p.
11. ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. — М.: Стандартинформ, 2010. — 16 с.
12. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. и др. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321. — № 3. — С. 21–27.

Поступила 15.02.2013 г.